

JP26-2464

A method for hydrogenating an unsaturated compound, which comprises performing hydrogenation in the presence of water using as a catalyst an alloy comprising (1) one, two, or more catalytic metals that are used for general hydrogenation and (2) one, two, or more aluminium or zinc components.

13 C 23
(16 C 65)
(19 D 31)

日 本 國 政 府
特 許 公 報

特 許 出 願 公 告
昭26-2464

公告 昭 26.5.19 出願 昭 25.2.21 特願 昭 25-2222

出願人 發明者

堤

繁

大阪市東區杉山町1大阪大學工學
部分室内

不飽和化合物を水素添加する方法

發明の性質及目的の要領

本發明は(1)一般水素添加用として用いられる觸媒金屬の一つ又はそれ以上と(2)アルミニウム又は亜鉛の一つ又は二つとの合金を觸媒として使用し水の存在の下に水素處理を行ふ事を特徴とする。不飽和化合物を水素添加する方法に係りその目的とする所は從來使用されるラーニ觸媒の様なアルカリ抽出の手数を省き且つ安定なる觸媒を用いて有利に不飽和化合物を水素添加せんとするものである。

發明の詳細なる説明

所謂ラーニ觸媒は一般水素添加用として用いられている事は公知である。これはニッケルとアルミニウムの合金を苛性曹達溶液で處理しアルミニウムを溶出してつくられる。然るにこの操作は大規模に製造する場合には相當厄介であり、特にラーニ觸媒が自然發火性を有するため濾過並に貯蔵の場合に特別の注意が必要である。

然るに本發明者は研究の結果、合金そのものに水を共存せしめる時は水素添加の速度が著しく増大する事を見出したり。本發明者は先に酸化ニッケルに對し水が著しい促進作用を有する事を認め特許第176383號を得たが、この場合の水の作用は本願の場合のそれとは全く異なるものである。即ち酸化ニッケルは主として水素陽子の形で働くため水の添加により H_3O^+ なる活性イオンを生成するため水素添加が促進されるのに對し本發明の場合には合金成分たるアルミニウム又は亜鉛が反應物質と作用し水の存在によりその侵蝕が促進され、これに伴つて水素添加が促進されると見られる。

本願に用い得べき合金としてはニッケル系が最も好結果を示すも、一般水素添加用として用いられ

る銅、鐵、コバルト或は白金、パラジウム系も又その用途により有利に使用し得る。即ち從來これ等の合金より常法により苛性曹達により溶出して調製せられたる所謂ラーニ觸媒により水素添加し得る不飽和化合物は本願の方法により容易に水素添加せられたり。只含中のアルミニウム又は亜鉛の水による侵蝕が反應物質により促進される結果極性大なる不飽和化合物程その水素添加が容易であるが無極性のものは從來のラーニ觸媒に比べて可なりの高温度を必要とする。而して從來のラーニ觸媒により水素添加し得べき不飽和化合物、即ち炭素—炭素不飽和結合、カルボニル基、窒素—酸素不飽和結合(ニトロ、ニトロソ等)、炭素—窒素不飽和結合、芳香核、又はこれに類する環狀化合物(含酸素、窒素等)等は本願の方法により容易に水素添加し得るものなり、下記に實施例を示す。

例1

窒素—酸素不飽和結合の代表例としてニトロベンゼンの場合を示す。内容積 1.2立の振盪式オートクレーブにニトロベンゼン 50g微粉にしたニッケル—アルミニウム合金(1:1)10g、水20%を加え水素初壓50氣壓にて温度を上昇せしめる時は既に攝氏90度の低温度に於ても急激に壓力低下を示し、攝氏 150度にて3時間後、放冷後13氣壓となり生成物の88%以上はアニリンであつた。ニッケル—アルミニウムの代りに銅アルミニウム(57:43)を用いるときは水20%の存在の下では攝氏 175度に於ても98%のアニリン收量を示した。ニッケル—鐵—アルミニウム(1:1:2)は銅—アルミニウム合金と略同様な結果を示した。又亜鉛—銅(75:25)では攝氏 230度にて54.4%までのアニリン收量を得た。ニッケル—亜鉛—銅(323:1)合金は20%の

水の存在の下に攝氏 200度にて92%までのアニリン收量を示す。他のニトロ化合物、例えばオルト・ペラ・ニトロトルエン・ニトロナフタリンはニトロベンゼンよりも水素添加され易し、又ニトロソ化合物、オキシム等も同様である。

例2

カルボニル化合物の代表としてアセトンの場合を例示す可し、アセトン50瓦にニッケル—アルミニウム(1對1)合金10瓦、水20%を加え、水素初壓30氣壓にて攝氏 150度にて3時間反應せしめるときは放冷後18氣壓の壓力降下を示し(理論値19氣壓)生成物の91%以上はイソプロピルアルコールからなつていた。以上と同一條件の下にコバルト—アルミニウム合金(1對1)は95%以上のイソプロピルアルコール收量を示した。又、ニッケル—アルミニウム合金によりアルデヒドであるベンツアルデヒドは攝氏 150度にて急激に水素添加され約88%のベンジルアルコール收量を示した。グルコースも30%濃度の水溶液にて攝氏 150度にてソルビットに変化する。

例3

炭素—炭素不飽和結合の代表例として油脂の例を示す。胚芽油(沃素價103.8、酸價96.5)100瓦、を用いニッケル—アルミニウム合金20%、水20%を加ふるときは水素初壓20氣壓にても良く反應し沃素價12、酸價 158の生成物が得られ油脂の同時硬化分解が可能であつた。オクテンアルデヒドは水20%の存在の下に温度攝氏 180度にて炭素—炭素二重結合とアルデヒド基が兩方とも水素添加されてオクチルアルコールになる。

例4

芳香核水素添加の例として石炭酸を挙げ可し、石炭酸25瓦に水20%、ニッケル—アルミニウム合金20%を加え、水素初壓30氣壓攝氏 150度にて3時間反應せしめるときは15氣壓の壓力降下を示し石炭酸の大部分はシクロヘキサノールに変化した併しベンゼンはこの方法により攝氏 180度にては水素添加困難にして攝氏 250度の高温にて48%までの收量でシクロヘキサンを生成した。この場合ニッケル—アルミニウム合金5瓦を0.1%鹽化白金又はパラジウム溶液20瓦にて浸漬してニッケ

ル—アルミニウム—白金(又はパラジウム)合金を生成せしめるときは活性可なり増大し、攝氏 200度にて66%までのシクロヘキサンが得られたり。アニリンはニッケル—アルミニウム合金を20%水20%の存在の下に攝氏 180度にて3時間後約65%の收量を以てシクロヘキシルアミンが得られた。ベンゼン核に對しナフタリン核の水素添加は容易である。ニッケル—アルミニウム合金20%水100%の存在の下に攝氏 200度にて容易に水素添加せられてヘキサ及びテトラヒドロナフタリンとなる。

例5

炭素—窒素不飽和結合の例としてベンジルニトリルを例示する。ベンジル、ニトリルに20%のニッケル—鐵—アルミニウム(1對1對2)又はニッケル—アルミニウム(1對1)に水20%を加え、水素初壓50氣壓反應温度150度にては3時間後夫々モノアミン60.2%及び65.0%他にチ及トリアミン夫々35.6%及30.2%を得た。

以上例示した如く、ニッケル、銅、コバルトを主體とせる合金特にニッケルの場合が有效なるも他に鐵もニトロ基の如き極性大なるものに於ては單獨にて又少量のニッケル、コバルトを加えて使用され、白金、パラジウムは高價なため單獨の合金としては工業的に使用困難なるも他の合金に少量加えて有効な促進劑として使用し得る。合金成分としてはアルミニウムを含むものが調製容易にして、亞鉛は酸化性強きため、銅と組合せて他の金屬と熔融し合金を調製する事が實際上有利である。勿論、亞鉛と金屬との二成分合金を調製する場合には還元氣流中にて行ふ必要がある。以上述べたる如く本願による合金は空氣中にて極めて安定なるものにして水の存在の下に種々の不飽和化合物を容易に水素添加し得るものにして工業的に極めて有利なる方法であると確信するものである

特許請求の範圍

本文に詳記せる如く(1)一般水素添加用として用いられる觸媒金屬の一つ又は二つ以上と(2)アルミニウム又は亞鉛の一つ又は二つとの合金を觸媒として使用し、水の存在の下に水素處理を行ふ事を特徴とする不飽和化合物を水素添加する方法。